

CS5108wo

PCT/JP03/11277

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

03.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-268717

[ST.10/C]:

[JP2002-268717]

出 願 人

Applicant(s):

チッソ株式会社

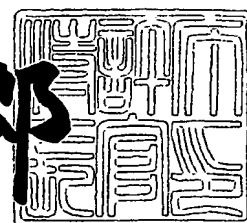


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041756

【書類名】 特許願

【整理番号】 770086

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/38
C08G 77/06
C08G 77/382

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

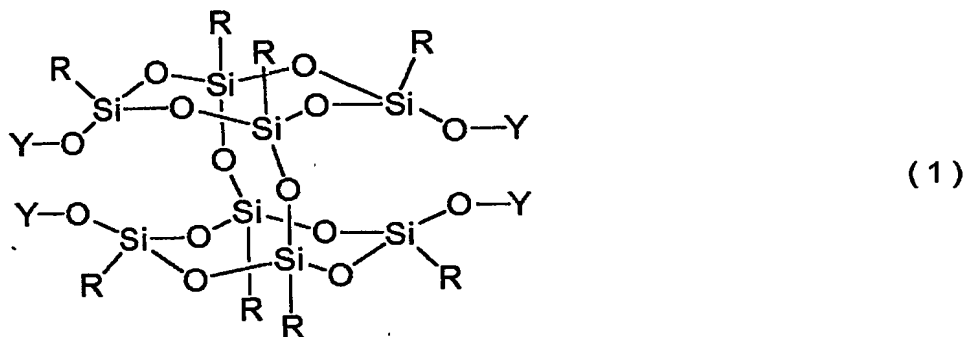
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

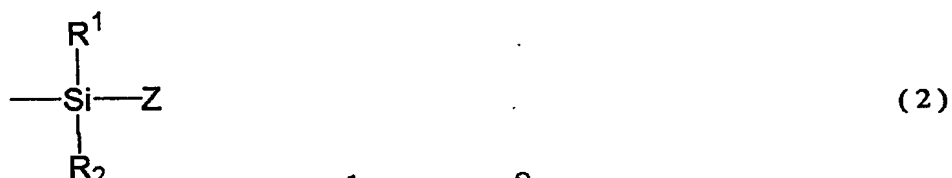
【発明の名称】 シルセスキオキサン誘導体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Yのそれぞれは式(2)で示される基の群および水素から独立して選択される基であるが、Yの少なくとも一つは式(2)で示される基の群から選択される基である。



式(2)において、R¹およびR²はそれぞれ独立して式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは水素、ハロゲン、水酸基または1価の有機基である。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 2】式 (2) における Z が、式 (1) における R と同様に定義される基である、請求項 1 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 3】式 (1) 中の R のそれぞれが炭素数 1 ～ 3 0 のアルキルの群および水素から独立して選択される基であり、式 (2) において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Z が炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから選択される基である、請求項 1 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 3 0 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1 ～ 1 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 4】式 (1) 中の R のそれぞれが炭素数 1 ～ 2 0 のアルケニルの群および炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群から独立して選択される基であり、式 (2) 中の R^1 、 R^2 および Z が請求項 3 に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項 1 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 2 0 のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数 1 ～ 2 0 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項 5】式 (1) 中の R のそれぞれが置換または非置換のフェニルの群

およびナフチルから独立して選択される基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項6】式(1)中のRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項7】式(1)中のRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルケニルの群から独立して選択される基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置

き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項8】式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項9】式(1)中のRのすべてが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたは

シクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項10】式(1)中のRのすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項11】式(1)中のRのすべてがフェニルであり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが請求項3に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項12】式(1)中のRのそれぞれが水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、式(2)において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニル

であり、Zが官能基または官能基を有する基である、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項13】請求項1に記載の式(1)におけるRのそれぞれが炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基であり、官能基が $-H$ (Siに結合した)、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1,3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-SH$ および $-PH_2$ から選択される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項14】請求項1に記載の式(1)におけるRのそれぞれが炭素数1～20のアルケニルの群および炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群から独立して選択される基であり、官能基が請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項15】請求項1に記載の式(1)におけるRのそれぞれが置換また

は非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、官能基が請求項 13 に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項 12 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ～ 10 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1 ～ 10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 16】請求項 1 に記載の式 (1) における R のそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、官能基が請求項 13 に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項 12 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ～ 12 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1 ～ 12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ～ 12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項 17】請求項 1 に記載の式 (1) 中の R のそれぞれが置換または非置換のフェニルアルケニルの群から独立して選択される基であり、官能基が請求項 13 に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項 12 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ～ 12 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1 ～ 12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置

き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項18】請求項1に記載の式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、官能基が請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項19】請求項1に記載の式(1)中のRのすべてが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、官能基が請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたは

シクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項20】請求項1に記載の式(1)中のRのすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、官能基が請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

【請求項21】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、官能基が請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項22】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、請求項1に記載の式(2)において、 R^1 がメチルであり、 R^2 がフェニルであり、Zが請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項23】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルで

あり、請求項1に記載の式(2)において、 R^1 および R^2 がメチルであり、Zが請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項24】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、請求項1に記載の式(2)において、 R^1 および R^2 がフェニルであり、Zが請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項25】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、請求項1に記載の式(2)において、 R^1 および R^2 がイソプロピルであり、Zが請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項26】請求項1に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、請求項1に記載の式(2)において、 R^1 および R^2 がターシャリブチルであり、Zが請求項13に記載の官能基と同様に定義される基である、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項27】請求項1に記載の式(2)中のZが重合性を有する基である、請求項1～26のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項28】重合性を有する基が重合性の二重結合、エポキシまたはオキセタン環である、請求項27に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項29】請求項1に記載の式(2)中のZが2-オキサプロパン-1, 3-ジオイルを有する基である、請求項12～26のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項30】請求項1に記載の式(2)中のZがハロゲン化アルキルである、請求項1～26のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

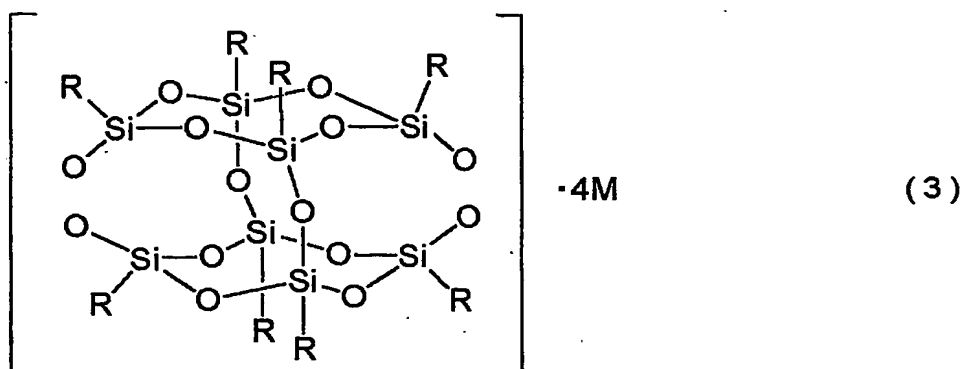
【請求項31】請求項27に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

【請求項32】請求項28に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

【請求項33】請求項29に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得ら

れる重合体。

【請求項34】式(3)で示されるシルセスキオキサン誘導体を用いることを特徴とする、請求項1に記載のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(3)において、Rは請求項1に記載の式(1)におけるRと同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子材料、光学材料、電子光学材料、または触媒担持体として用いるためのシルセスキオキサン誘導体およびその製造方法に関する。このシルセスキオキサン誘導体は高分子材料の難燃性、耐熱性、耐候性、耐光性、電気絶縁性、表面特性、硬度、力学的強度、耐薬品性を向上させるための添加剤としても利用できる。なお本発明においては、3官能の加水分解性ケイ素化合物を加水分解し縮合させることにより得られる化合物の総称として、シルセスキオキサンを用いる。また以下の説明においては、シルセスキオキサンを記号PSQで示すことがある。

【0002】

【従来の技術】

【非特許文献1】 Chem. Rev. 95, 1409(1995)

【非特許文献2】 Organometallics, 10, 2556(1991)

【非特許文献3】 Organometallics, 19, 1077(2000)

P S Q に関しては、これまで数多くの研究が行われてきた。例えば非特許文献 1 に記載されている Baney らによる総説によれば、ラダー構造、完全縮合型構造、および不完全縮合型構造のほか、一定の構造を示さない不定形構造などの構造を有する P S Q の存在が確認されている。完全縮合型構造とは、複数の環状構造からなり、閉じた空間を形成する構造であり、その閉じた空間の形状は限定されていない。不完全縮合型構造は、完全縮合型構造の少なくとも 1 箇所以上が塞がれておらず、空間が閉じていない構造を示す。

【 0 0 0 3 】

Feher 等による非特許文献 2 によれば、シクロペンチルトリクロロシランまたはシクロヘキシルトリクロロシランをアセトン中で加水分解することにより、不完全縮合型構造の P S Q を得ていると記載されている。また、Shchegolikhinea 等による非特許文献 3 によれば、フェニルトリブトキシシランを、ブタノール中で等モルの水酸化ナトリウムと等モルの水を用いて加水分解することにより、末端が $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ となった環状四量体の P S Q を合成している。

【 0 0 0 4 】

しかし、Shchegolikhinea 等の方法を用いて、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有する P S Q を合成した例は報告されていない。また、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有する P S Q のうち、容易に合成されて単離されている化合物の種類は限定されている。その中で市販されているものの数はさらに限定されている。最近では、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有する P S Q に、種々の官能基が導入された P S Q 誘導体が、ハイブリッドプラスチック社より市販されており、多くの用途が提案されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、市販されている P S Q 誘導体の基本骨格は、結合状態が $\text{SiO}_{3/2}$ 以外である有機ケイ素基を有するものを含めて数種類に過ぎない。従って、完全縮合型構造または不完全縮合型構造を有する P S Q 誘導体を、広い用途において効果的に活用するためには、新規な骨格を有する P S Q 誘導体を提供されることが望ましい。従来と比べてさらに短時間かつ低コストで製造できることも

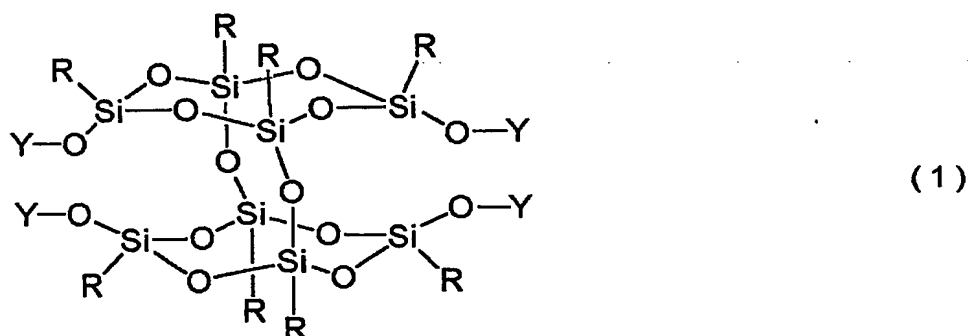
重要である。さらに、既存の P S Q 誘導体には、樹脂との相溶性が悪く、そのために均一に混合することができなかつたり、塗膜にした場合に白化したり、塗膜からブリードアウトするために添加量に限界があるなどの問題があつた。そのために、P S Q に期待される特性を十分に付与できないものもあつた。従つて、樹脂との相溶性が改善された P S Q 誘導体を提供することが、P S Q の用途を広げるために望ましい。本発明の課題は、新規な P S Q 誘導体およびこれを短時間かつ低コストで製造するための方法を提供することにより、従来のシルセスキオキサンに関するこのような問題点を解決することである。

【0006】

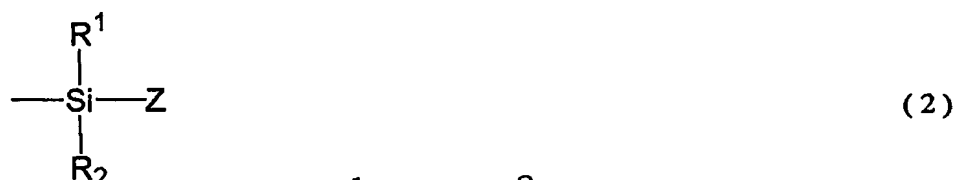
【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成からなる本発明によって解決される。

〔1〕式（1）で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式（1）において、R のそれぞれは水素、炭素数 1 ～ 4 5 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Y のそれぞれは式（2）で示される基の群および水素から独立して選択される基であるが、Y の少なくとも一つは式（2）で示される基の群から選択される基である。



式（2）において、R¹ および R² はそれぞれ独立して式（1）における R と同

様に定義される基であり、Zは水素、ハロゲン、水酸基または1価の有機基である。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

〔2〕式(2)におけるZが、式(1)におけるRと同様に定義される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

〔3〕式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基であり、式(2)において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Zが炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから選択される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。但し、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～18のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～18のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔4〕式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～20のアルケニルの群および炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群から独立して選択される基であり、式(2)中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である

、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1～20 のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数 1～20 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

[5] 式 (1) 中の R のそれぞれが置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式 (2) 中の R^1 、 R^2 および Z が [3] 項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1～10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[6] 式 (1) 中の R のそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、式 (2) 中の R^1 、 R^2 および Z が [3] 項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～12 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1～12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔7〕式（1）中のRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルケニルの群から独立して選択される基であり、式（2）中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔8〕式（1）中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、式（2）中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔9〕式（1）中のRのすべてが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式（2）中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔10〕式（1）中のRのすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式（2）中の R^1 、 R^2 およびZが〔3〕項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、〔1〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔11〕式（1）中のRのすべてがフェニルであり、式（2）中の R^1 、 R

² および Z が [3] 項に記載のこれらの記号とそれぞれ同様に定義される基である、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[12] 式 (1) 中の R のそれぞれが水素、炭素数 1~45 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、式 (2) において、 R^1 および R^2 がそれぞれ独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Z が官能基または官能基を有する基である、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1~45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[13] [1] 項に記載の式 (1) における R のそれぞれが炭素数 1~30 のアルキルの群および水素から独立して選択される基であり、官能基が $-H$ (Si に結合した)、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1,3-ジオール、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-SH$ および $-PH_2$ から選択される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1~30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[14] [1] 項に記載の式 (1) における R のそれぞれが炭素数 1~20 のアルケニルの群および炭素数 1~20 のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群から独立して選択される基であり、官能基が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

[15] [1] 項に記載の式(1)におけるRのそれぞれが置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、官能基が[13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[16] [1] 項に記載の式(1)におけるRのそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基であり、官能基が[13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[17] [1] 項に記載の式(1)中のRのそれぞれが置換または非置換の

フェニルアルケニルの群から独立して選択される基であり、官能基が〔13〕項に記載の官能基と同様に定義される基である、〔12〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルアルケニルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルケニルのアルケニレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔18〕〔1〕項に記載の式(1)中のRのそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基であり、官能基が〔13〕項に記載の官能基と同様に定義される基である、〔12〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔19〕〔1〕項に記載の式(1)中のRのすべてが炭素数1～8のアルキ

ルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、官能基が〔13〕項に記載の官能基と同様に定義される基である、〔12〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔20〕〔1〕項に記載の式(1)中のRのすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、官能基が〔13〕項に記載の官能基と同様に定義される基である、〔12〕項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

〔21〕〔1〕項に記載の式(1)におけるRのすべてがフェニルであり、官能基が〔13〕項に記載の官能基と同様に定義される基である、〔12〕項に

記載のシルセスキオキサン誘導体。

[22] [1] 項に記載の式 (1) における R のすべてがフェニルであり、
[1] 項に記載の式 (2) において、 R^1 がメチルであり、 R^2 がフェニルであり、Z が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[23] [1] 項に記載の式 (1) における R のすべてがフェニルであり、
[1] 項に記載の式 (2) において、 R^1 および R^2 がメチルであり、Z が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[24] [1] 項に記載の式 (1) における R のすべてがフェニルであり、
[1] 項に記載の式 (2) において、 R^1 および R^2 がフェニルであり、Z が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[25] [1] 項に記載の式 (1) における R のすべてがフェニルであり、
[1] 項に記載の式 (2) において、 R^1 および R^2 がイソプロピルであり、Z が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[26] [1] 項に記載の式 (1) における R のすべてがフェニルであり、
[1] 項に記載の式 (2) において、 R^1 および R^2 がターシャリーブチルであり、Z が [13] 項に記載の官能基と同様に定義される基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[27] [1] 項に記載の式 (2) 中の Z が重合性を有する基である、[1] ~ [26] のいずれか 1 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[28] 重合性を有する基が重合性の二重結合、エポキシまたはオキセタン環である、[27] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[29] [1] 項に記載の式 (2) 中の Z が 2-オキサプロパン-1, 3-ジオイルを有する基である、[12] ~ [26] のいずれか 1 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[30] [1] 項に記載の式 (2) 中の Z がハロゲン化アルキルである、[

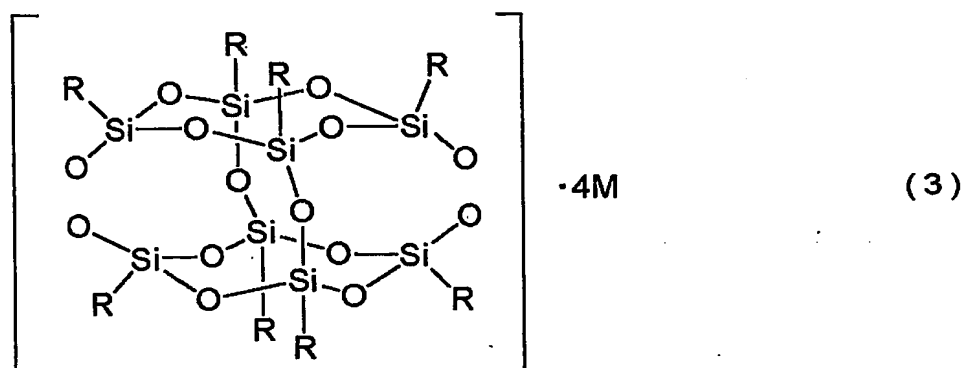
1] ～ [26] のいずれか 1 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[31] [27] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

[32] [28] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

[33] [29] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体を用いて得られる重合体。

[34] 式 (3) で示されるシルセスキオキサン誘導体を用いることを特徴とする、[1] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式 (3) において、R は [1] 項に記載の式 (1) における R と同一であり、M は 1 価のアルカリ金属原子である。

【0007】

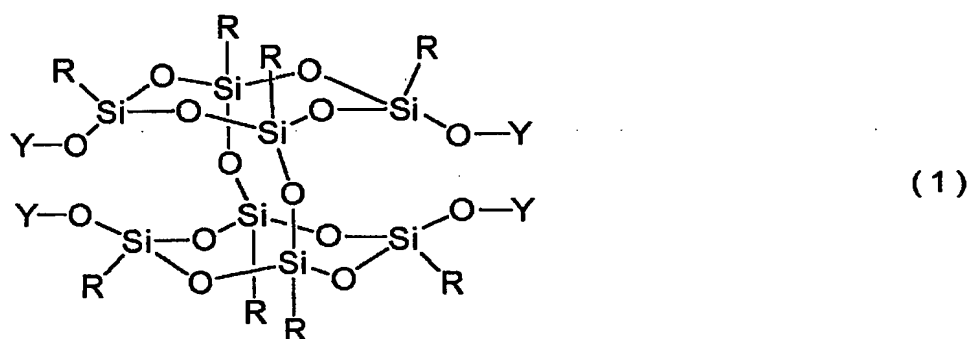
【発明の実施の形態】

以下の説明では、式 (1) で示されるシルセスキオキサン誘導体を化合物 (1) と表記することがある。式 (3) で示される化合物を化合物 (3) と表記することがある。他の式で示される化合物についても同様の表現法で表記することがある。本発明中のアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数

も任意であることを示す。そして、複数の水素または $-\text{CH}_2-$ が置き換えられるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて2個の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ と $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。このとき、アルコキシアルケニルにおけるアルコキシおよびアルケニレン、並びにアルケニルオキシアルキルにおけるアルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられることはない。

【0008】

本発明のPSQ誘導体は、式(1)で示される。



式(1)において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべてのRが同一の基であることが好ましいが、8個のRが異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。

【0009】

8個のRが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これ

らの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)を製造する方法については後述する。

【0010】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、ここに列挙したそれぞれの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8である。

【0011】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレン

で置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0012】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0013】

式(1)中のRが置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、およびナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、Rが置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、ここに列挙したそれぞれの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

【0014】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル

、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-プロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0015】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェニルオキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0016】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メト

キシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0017】

次に、式(1)中のRが置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0018】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0019】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニル

ルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

【0020】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル)エチル、3-(4-ブロモフェニル)プロピル、3-(3-ブロモフェニル)プロピル、4-(4-ブロモフェニル)ブチル、1-(4-ブロモフェニル)エチル、2-(2-ブロモフェニル)プロピル、2-(4-ブロモフェニル)プロピルなどである。

【0021】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-(3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)エチル、2-(4-エチルフェニル)

) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル、2-(2,3-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3,5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3,4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル) ブチル、4-(1-メチルエチル) フェニルメチル、2-(4-(1,1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1-メチルエチル) フェニル) プロピル、2-(3-(1-メチルエチル) フェニル) プロピルなどである。

【0022】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-トリフルオロメチルフェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルなどである。

【0023】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換え

られた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、(3-メトキシメチルフェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

【0024】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニルメチル、3-ビフェニルエチル、4-ビフェニルエチル、4-ビフェニルプロピル、2-(2-ビフェニル)プロピル、2-(4-ビフェニル)プロピルなどである。

【0025】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プ

ロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0026】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの-CH₂-が-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-

メチルフェニルエテニルなどである。

【0027】

これらの基のうちRの好ましい例は、炭素数1～8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。Rのより好ましい例は、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。但し、炭素数1～8のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換または非置換のフェニルにおいては、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい；置換または非置換のフェニルアルキルにおいては、アルキレンの炭素数は1～8であり、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい；これらの基においてフェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式(1)中のRのすべてが、これらの好ましい例から選択される同一の基であることが好ましい。

【0028】

なお、Rの更に好ましい具体例は、非置換のフェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。これらの例のうち非置換のフェニルが最も好ましい。

【0029】

次に、式(1)中のYについて説明する。Yのそれぞれは式(2)で示される

基の群および水素から独立して選択される基であるが、Yの少なくとも一つは式(2)で示される基の群から選択される基である。少なくとも2つのYが式(2)で示される基であるとき、これらのYは同一の基であってもよく、少なくとも2つの異なる基で構成されてもよい。



式(2)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して式(1)におけるRと同様に定義される基である。 R^1 または R^2 の好ましい例は、炭素数1~8のアルキルの群および置換または非置換のフェニルの群から選択される基である。但し、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。 R^1 または R^2 のより好ましい例は、メチル、イソプロピル、ターシャリブチル、およびフェニルである。

【0030】

式(2)中のZは、水素、ハロゲン、水酸基または1価の有機基である。1価の有機基の例には、式(1)におけるRの定義範囲のうちの炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール、置換または非置換のアリールアルキルなどが含まれる。これらのうちの好ましい例は、炭素数1~45のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから選択される基である。炭素数1~45のアルキルおよび置換または非置換のフェニルの例およびこれらの好ましい例は、式(1)中のRについて示した基と同様である。そして、Zのより好ましい例は、官能基または官能基を有する基である。

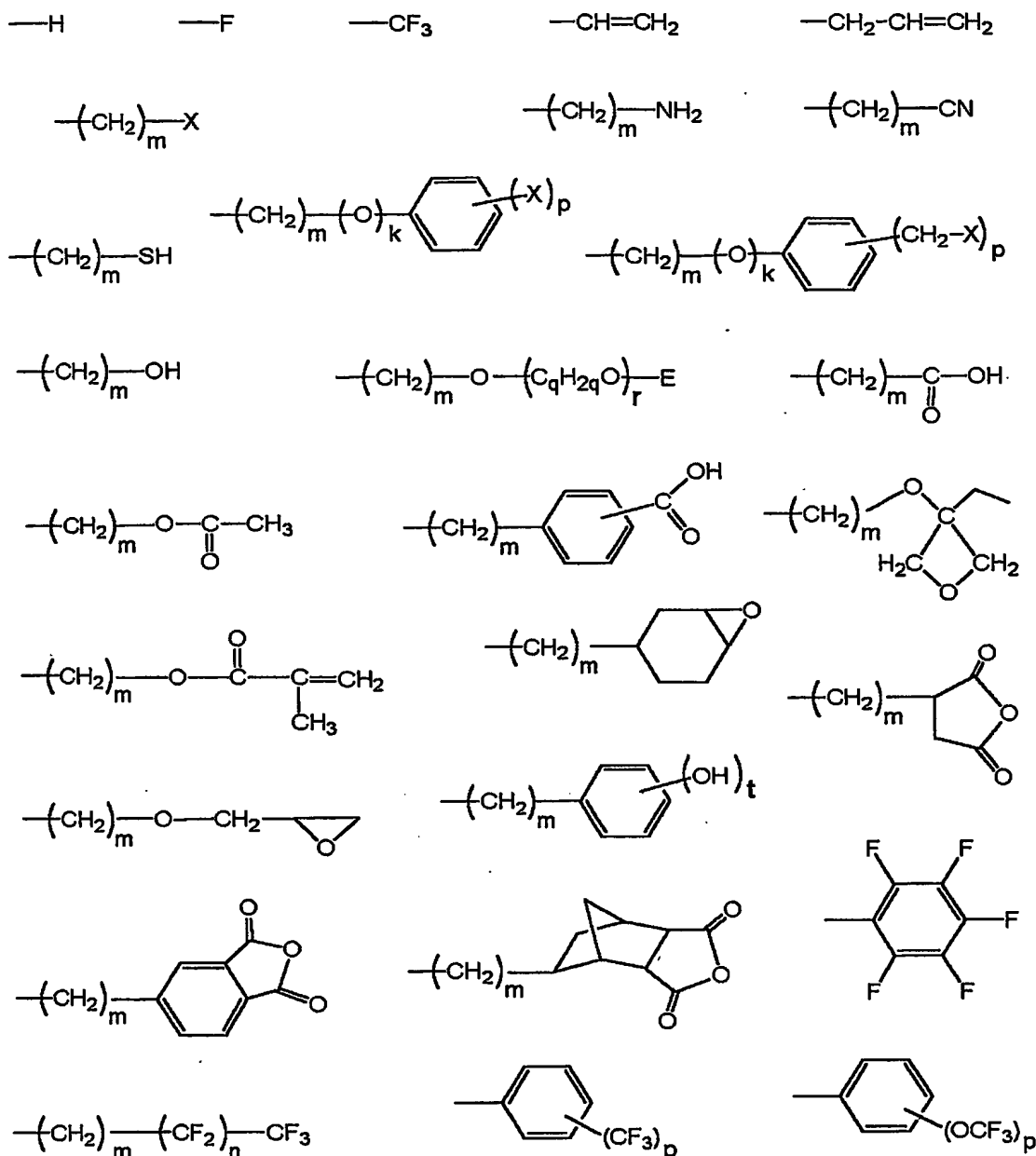
【0031】

官能基の好ましい例は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、パーフルオロアルキル、アルコキシ、 $-\text{COOH}$ 、2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル、エポキシ、オキセタン環、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{PH}_2$ など

である。-HはSiに直接結合した官能基である。-OH、ハロゲン、アルコキシ、エステルおよびアルケニルは、Si原子に直接結合してもよいし、後述の2価の基を介してSi原子に結合してもよい。-H、-OH、ハロゲン、アルコキシ、エステルおよびアルケニルを除く他の基は、アルキレン、アルキルシクロアルキレン、アルキルフェニレン、アルキルシクロアルキレン、またはアルキルフェニルアルキレンなどの2価の基を介してSi原子に結合することが好ましい。アルケニルの例はエテニル、プロペニルなどである。シクロアルケニルの例はシクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、ノルボルネニルなどである。

【0032】

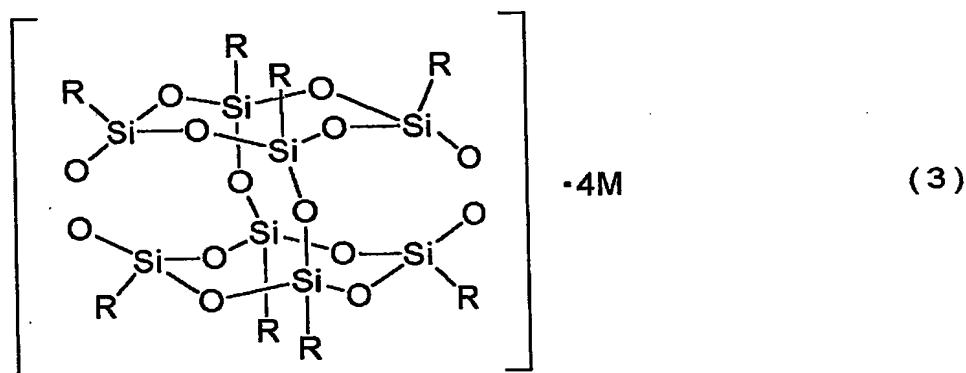
次に、Zの好ましい例を示す。



これらの式において、kは0または1である；mは2～4の整数である；nは0～15の整数である；Xはハロゲンであり、pは1～5の整数である；qは2または3であり、rは2～200の整数である；tは1～3の整数である；そして、Eは水素または炭素数1～4のアルキルである。上記の例において、ベンゼン環への—X、—CH₂—X、—OH、—COOH、—CF₃および—OCF₃の結合位置はそれぞれ任意である。好ましいハロゲンはFおよびClである。rの好ましい範囲は2～100であり、より好ましい範囲は2～20である。

【0033】

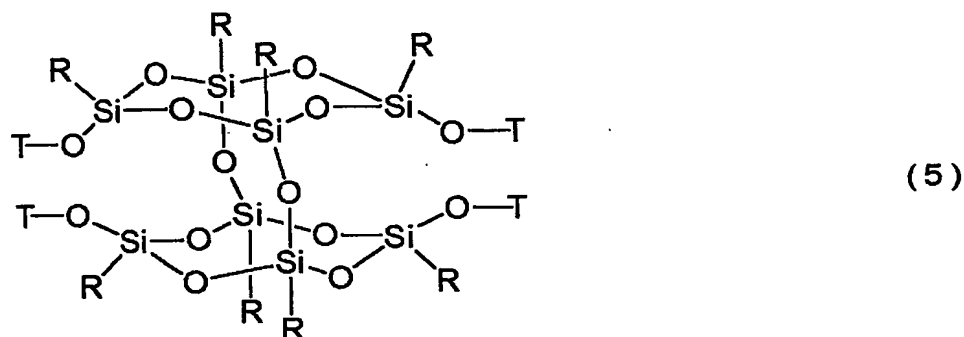
次に化合物（１）の製造方法について説明する。化合物（１）は、化合物（３）を用いることによって容易に製造することができる。化合物（３）は、３官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。化合物（３）およびその製造方法は、特願 2002-257738 として出願された。３官能の加水分解性基を有するケイ素化合物には、市販されているものが多い。市販されていない化合物は、ハロゲン化シランをグリニャール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。そして、化合物（３）を合成するに際し、３官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を少なくとも２つ用いれば、式（３）中の８個の R が少なくとも２つの異なる基で構成された化合物（３）が得られる。



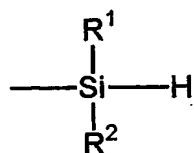
式（３）において、R は式（１）における R と同一であり、M は 1 価のアルカリ金属原子である。アルカリ金属原子の例は、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどであり、ナトリウムが好ましい。

【0034】

化合物（３）から化合物（１）を製造する方法の 1 つは、まず化合物（３）に化合物（４）を反応させて化合物（５）とし、ついでこれに官能基を有する不飽和炭化水素類をヒドロシリル化反応させる方法である。



式(4)における R^1 および R^2 は、式(2)におけるこれらの記号と同一である。式(5)において、 R は式(1)における R と同一であり、 T は式(4)から Cl を除いた次に示す基および水素から独立して選択される基であるが、 T の少なくとも一つは次式で示される基である。



【0035】

化合物(4)は塩化物であるが、他のハロゲン化物であっても同じように使用できる。化合物(4)は市販品として入手できる。市販品に含まれない化合物は、公知の合成技術、例えばハロゲン化シランとグリニヤール試薬との反応などにより容易に得ることができる。入手のし易さを考慮すると、好ましい化合物(4)は、ジメチルクロロシラン、ジエチルクロロシラン、メチルエチルクロロシラン、メチルヘキシルクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジターシャリーブチルクロロシラン、ジシクロペンチルクロロシラン、ジシクロヘキシルクロロシラン、ジノルマルオクチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、ジフェニルクロロシランなどである。

【0036】

化合物(3)と化合物(4)との反応には、有機溶剤を用いることが好ましい。即ち、化合物(3)を有機溶剤と混合し、この混合物に化合物(4)を滴下することにより、アルカリ金属の塩化物を副成しながら反応が進行する。反応終了後に水を加えて、前記塩化物を溶解するとともに、未反応の化合物(4)を加水分解する。この後、有機層を分取し蒸留などにより溶剤を除去することによって、化合物(5)を得ることができる。溶剤を除去するに先立って、水洗し、脱水剤で乾燥することにより、純度の高い化合物を得ることができる。また必要に応じて溶剤中で再結晶することによっても純度を向上させることができる。

【0037】

反応時に用いる前記の溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンなどのエーテル類、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチルなどのエステル類などである。これらの溶剤は単独で用いても、その複数を組み合わせて用いてもよい。より好ましい溶剤は芳香族炭化水素類、エーテル類であり、さらに好ましくはトルエンまたはTHFであり、化合物(4)と反応する水などの含有量が極力少ない溶剤を用いることが好ましい。

【0038】

溶剤に混合するときの化合物(1)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%である。反応の進行を阻害するほど副成塩の濃度が高くないようにするための範囲は、50重量%以下である。また、コストに悪影響を与えるほど容積効率を悪くしないための範囲は、0.05重量%以上である。そして、より好ましい割合は、1～10重量%である。化合物(4)の使用量は、化合物(1)に対してモル比4以上とすること以外に制限はないが、後処理工程を考慮すると、大過剰に用いることは望ましくない。なお、この化合物(1)に対する化合物(4)の使用割合は、Tの一部を-Hで残す場合にはモル比4より小さくてもよい。また、化合物(4)の反応性が低い場合には、その使用割合がモル比4以上であっても、Tの一部が-Hの化合物(5)が得られることがあ

る。反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

【0039】

この反応は、トリエチルアミン等のアミノ基を有する化合物または塩基性を示す有機化合物を添加することによって、容易に促進させることができる。トリエチルアミン等の添加量は反応を容易に進行させることができれば特に制限はないが、トリエチルアミンの場合を例示すれば、溶剤の重量に基づいて0.005～10重量%程度が好ましく、より好ましくは0.01～3重量%である。

【0040】

得られた化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とをヒドロシリル化反応させることにより化合物(1)を合成することができる。官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基の例は、炭素数2～30のアルケニル、炭素数2～30のアルキニル、炭素数6～10のアリールアルケニル、炭素数6～10のアリールアルキニルなどである。さらに具体的な例は、ビニル、アリール、イソプロペニル、3-ブテニル、2,4-ペンタジエニル、ブタジエニル、5-ヘキセニル、ウンデセニル、エチニル、プロピニル、ヘキシニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、3-シクロヘキセニルエチル、5-ビシクロヘプテニル、ノルボルネニル、4-シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、スチリル、スチリルエチル、スチリルオキシ、アリルオキシプロピル、1-メトキシビニル、シクロペンテニルオキシ、3-シクロヘキセニルオキシ、アクリロイル、アクリロイルオキシ、メタクリロイル、メタクリロイルオキシなどである。但し、官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基は、これらの例に限定されない。

【0041】

エポキシと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルマレエート、グリシジルイタコネート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2,6-ジメチル-2,3-エポキシ-7-オクテン、1

、2-エポキシ-6-ヘプテン、1, 2-エポキシ-3-ブテン、2-シクロヘキセン-1-グリシジルエーテル、シクロヘキセン-4, 5-ジグリシジルカルボキシレート、シクロヘキセン-4-グリシジルカルボキシレート、5-ノルボルネン-2-メチル-2-グリシジルカルボキシレート、エンドシス-ビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジグリシジルジカルボキシレート、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンオキシド、1, 4-ジメチル-4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、ジシクロペンタジエンモノオキシドなどである。そして、入手し易さを考慮すると、4-ビニルシクロヘキセンオキシドおよびアリルグリシジルエーテルが好ましい。

【0042】

水酸基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、1-エテニル-シクロブタノール、2-エテニル-シクロブタノール、3-エテニル-シクロブタノール、ビニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-(2-プロペニル)-1, 2-ベンゼンジオール、4-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-3-ブテン-2-オンなどである。これらの化合物の水酸基は、炭素数3～30の環状および分岐鎖状のカルボニル類、エステル類、またはエーテル類や、アセタール類、ケタール類、ならびにシリルエーテル類として保護されていてもよい。また入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、2-アリルフェノール、および4-アリルフェノールである。

【0043】

メルカプト基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルメルカプタン、2-メチル-2-プロペン-1-チオールなどである。

【0044】

カルボキシル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、3-ブテン酸、2-メチル-3-ブテン酸、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸、2-n-プロピル-3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、3-メチル-4-ペンテン酸、2, 2-ジメチル-4-ペンテン酸、3, 3-ジメチル-4-ペンテン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2, 6-ヘプタジエン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アセチレンカルボン酸、2-ビニル安息香酸、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、4-アリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸などである。なお、(メタ)アクリル酸はアクリル酸とメタクリル酸とをしめす。これらの化合物中のカルボキシル基は、エステル類、トリアルキルシリル類として保護されていてもよい。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮すると、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸、10-ウンデセン酸、4-ビニル安息香酸などである。

【0045】

2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルこはく酸 無水物、イソブチルこはく酸 無水物、イソブテニルこはく酸無水物、ビシクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。また入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルこはく酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。

【0046】

パーフルオロアルキルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、 $C_2F_5CH_2=CH_2$ 、 $n-C_4F_9CH_2=CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_8F_{17}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{10}F_{21}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{12}F_{25}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_{14}F_{29}CH_2=CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_2CH_2$

$=CH_2$, 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどである。

【0047】

(メタ) アクリロイルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸2-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-3-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-2-ブテニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニルメチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-プロペニル、(メタ) アクリル酸3-ヘプテニル、(メタ) アクリル酸4-ヘキセニル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルとビニルシクロヘキセンモノエポキシドとの1:1の付加物などである。なお、(メタ) アクリロイルはアクリロイルとメタクリロイルとを示す。このようなアクリル系化合物は、例えば(メタ) アクリル酸クロライドとアルケニルアルコールとの反応、(メタ) アクリル酸アルキルとアルケニルアルコールとのエステル交換反応、イソシアネート基含有アクリル系モノマーとアルケニルアルコールとの付加反応などによって合成することができる。

【0048】

シアノ基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、エチルアクリロニトリル、2-ブテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、4-メチル-3-ペンテンニトリル、5-ヘキセンニトリル、などである。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮するとアクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリルなどである。

【0049】

イソシアネート基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、3-イソシアネート-2-メチル-1-プロ

ペン、メタクリロイルイソシアナート、イソシアナートエチルメタクリレート、ビニルベンジルイソシアナート、3-イソシアナート-1-ブテン、3-イソシアナート-3-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-2-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-イソシアナート-4-メチル-1-ペンテン、5-イソシアナート-1-ペンテンなどである。入手し易さを考慮すると、これらのうちの好ましい化合物は、ビニルイソシアナート、アリルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナートなどである。

【0050】

アルキレンオキシと不飽和炭化水素基を有する化合物は、日本油脂株式会社等によって一般に市販されている。例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5001、PKA-5002、PKA-5003、PKA-5004、PKA-5005などである。メトキシポリエチレングリコールアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5006、PKA-5007、PKA-5008、PKA-5009、PKA-5010などである。ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5014である。ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5011、PKA-5012、PKA-5013などである。市販品がない場合は、ポリアルキレングリコールまたはそのモノエーテル化合物に水素化ナトリウムを反応させてナトリウムアルコラートとし、次いでこれにアリルブロマイドを作用させることにより、アルキレンオキシ基を有するアリルエーテルを得ることができる。

【0051】

上記の官能基を有する不飽和炭化水素類から1つを選んで化合物(5)と反応させれば、同一の官能基を有する化合物(1)が得られる。少なくとも2つの異なる官能基を有する化合物(1)を合成するには、官能基を有する不飽和炭化水素類を少なくとも2つ用いて化合物(5)と反応させればよい。このとき、官能基を有する不飽和炭化水素類の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として1度に反応させるか、または1つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応させるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチル

シリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。

【0052】

化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とのヒドロシリル化反応に用いる溶剤は、反応の進行を阻害しないものであれば特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの炭化水素系溶剤、ベンゼンやトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン等のエーテル系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤等である。これらの溶剤は単独で使用しても、その複数を組合わせて使用してもよい。これらの溶剤の中でも、芳香族炭化水素系溶剤、その中でもトルエンが最も好ましい。

【0053】

化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とを反応させるとき、溶剤は必ずしも必要ではないが、使用する場合には溶剤に対する化合物(5)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05~80重量%である。より好ましい割合は30~70重量%である。化合物(5)に対する官能基を有する不飽和炭化水素類の使用割合は、目的によって異なる。4個の $-Si(R^1)(R^2)-H$ のすべてに反応させる場合には、収率を高めるために好ましい割合は、化合物(5)に対してモル比4以上である。異なる官能基を導入する場合でも、 $-Si(R^1)(R^2)-H$ を残さないようにするには、その合計使用量の割合をモル比4以上にしなければならない。そして、一部の $-Si(R^1)(R^2)-H$ を残すときには、官能基を有する不飽和炭化水素類の合計の使用割合を、化合物(5)に対してモル比4より小さくすればよい。化合物(5)中の $-Si(R^1)(R^2)-H$ が4個に満たない場合には、その個数に合わせて上記と同様に配慮すればよい。

【0054】

反応温度は室温でもよい。反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。反応による発熱または好ましくない反応等を制御するために必要であれば、冷却してもよい。必要であれば、ヒドロシリル化触媒を添加することによって、反応をより容易に進行させることができる。好ましいヒドロシリル化触媒の例は

、カールステッド (Karstedt) 触媒、スパイヤー (Spier) 触媒、ヘキサクロロプラチニック酸などであり、これらは一般的によく知られた触媒である。

【0055】

これらのヒドロシリル化触媒は、反応性が高いので少量添加すれば十分反応を進めることができる。通常、含有する遷移金属がヒドロシリル基に対して $10^{-9} \sim 1$ モル%となる範囲で使用すればよい。好ましい添加量は $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル%である。反応を進行させ、容認できる時間内で終了させるために必要な触媒添加量は、含有遷移金属がヒドロシリル基に対して 10^{-9} モル%以上となる量である。製造コストを低く抑えることを考慮する、添加触媒量を含有遷移金属がヒドロシリル基に対して 1 モル%以下となる量にする必要がある。

【0056】

化合物 (3) を用いて化合物 (1) を製造する別の方法は、化合物 (3) と化合物 (6) とを反応させる方法である。化合物 (6) には、市販品されているものがある。市販されていない場合でも、ハロゲン化シランをグリニャール試薬と反応させる等の公知技術により、化合物 (6) を合成することができる。この方法では官能基の種類が限られるが、化合物 (6) が市販品として入手可能の場合にはこの方法が有利である。



【0057】

この反応は、基本的には、化合物 (3) と化合物 (4) との反応と全く同じようにして実施することができる。化合物 (6) の好ましい使用量も、反応の収率を高めるために、化合物 (3) に対してモル比 4 以上である。化合物 (3) に対して 1 つの化合物 (6) を反応させれば、同一の官能基を有する化合物 (1) が得られる。少なくとも 2 つの異なる官能基を有する化合物 (1) を合成するには、少なくとも 2 つの化合物 (6) を反応させればよい。このとき、化合物 (6) の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として 1 度に反応させるか、または

1つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応させるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチルシリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。少なくとも2つの化合物(6)を用いる場合には、その合計使用量を化合物(3)に対してモル比4以上とする。このモル比が4より小さいとき、または化合物(6)の反応性が低いときは、Yの一部が水素の化合物(1)が得られる。

【0058】

化合物(6)の例は、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、3-アセトキシプロピルジメチルクロロシラン、3-(トリメチルシロキシ)プロピルジメチルクロロシラン、10-(カルボメトキシ)デシルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ビス(クロロメチル)メチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、4-クロロブチルジメチルクロロシラン、11-ブロモウンデシルジメチルクロロシラン、[(クロロメチル)フェニルエチル]ジメチルクロロシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシラン、3-シアノプロピルジイソプロピルクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、アリルジメチルシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、10-ウンデセニルジメチルクロロシラン、ビニルフェニルメチルクロロシラン、ビニルジフェニルクロロシラン、フェニルエチニルジイソプロピルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、メターアリルフェニルプロピルジメチルクロロシラン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]ジメチルクロロシラン、5-ノルボルネン-2-イル(エチル)ジメチルクロロシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルジメチルクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルジメチルクロロシランなどである。

【0059】

重合性の基を有する化合物(1)は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、メタルイニシエーテッド重合法などの一般的な方法によって重合体にすることができる。このとき他のモノマーと共重合させてもよい。共重合体においては、化合物(1)に由来する構成単位の配置形態は、ランダム、ブロック、交互などのいずれであってもよい。他のポリマーに化合物(1)をグラフト重合させることもできる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されない。実施例中の化学式において、Phはフェニルであり、Meはメチルであり、TMSはトリメチルシリルである。なお、合成例および実施例においては、THFを溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって平均分子量を測定した。

【0061】

実施例1

＜化合物(3-1)の合成＞

還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた内容積50リットルの反応容器に、フェニルトリメトキシシラン(6.536kg)、2-プロピルアルコール(26.3リットル)、純水(0.66kg)、および水酸化ナトリウム(0.88kg)を仕込み、乾燥窒素でシールした。攪拌しながら加熱し、還流状態で5時間反応させた。反応終了後、反応容器から加熱器を取り外し、この容器を室温下に15時間放置して、反応混合物を冷却した。このようにして得られた反応混合物から、デカンテーションによって上澄み液を除去した。そして、反応容器に残った白色固体を、2-プロピルアルコール(9.87kg)で1回洗浄した。これをポリテトラフルオロエチレンシートで内張したステンレス製バットに移し、減圧乾燥機を用いて、庫内温度80℃、圧力 6.7×10^{-4} MPaで24時間乾燥して、白色粉末状の固体2.22kgを得た。

【0062】

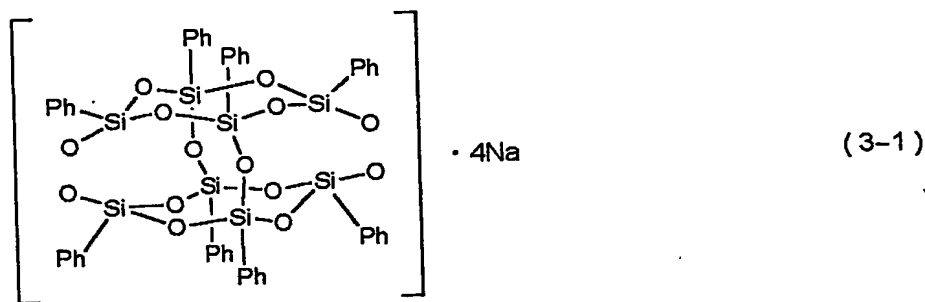
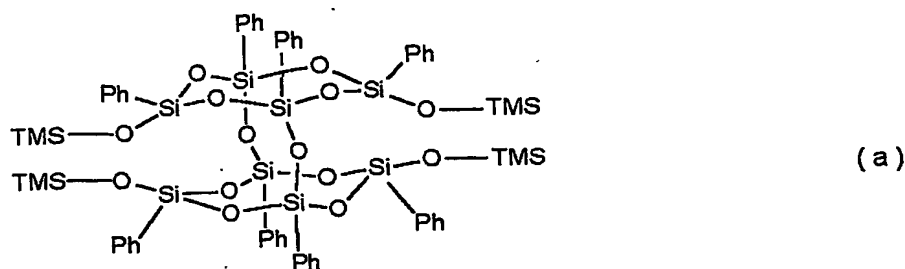
実施例 2

＜化合物（3-1）の構造確認＞

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を備えた内容積 50 ml の反応容器に、上記の白色粉末状の固体（1.2 g）、THF（10 g）、およびトリエチルアミン（1.6 g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーによる攪拌下で、溶液温度を 15℃～20℃に保ちながらクロロトリメチルシラン（2.2 g）を約 1 分間で滴下した。滴下終了後、15℃で 3.5 時間攪拌を続けた。その後、イオン交換水（10 g）を加えて、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を有機層と水層とに分離し、得られた有機層をイオン交換水を用いて洗浄した。洗浄液の pH が中性になるまで水洗を繰り返して得られた有機層を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後の有機層を減圧濃縮して、1.2 g の白色固形物を得た。

【0063】

得られた白色固形物を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、 ^1H -NMR、および ^{29}Si -NMR によって分析し、構造解析を行った。GPC チャートから、白色固形物が単分散性を示し、ポリスチレン換算での数平均分子量が 970、同じく重量平均分子量が 990 であることが確認された。 ^1H -NMR チャートの積分比から、フェニル基とトリメチルシリル基が 8 : 4 の比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMR チャートからは、フェニル基を有し T 構造に由来するピークが -76.12 ppm と -78.95 ppm に 1 : 1 の積分比で 2 本、トリメチルシリル基に由来するピークが 10.62 ppm に 1 本存在することが確認された。T 構造は、Si が 3 個の O と結合している構造である。以上の分析結果は式（a）の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式（3-1）で示される化学構造を有すると判断される。



【0064】

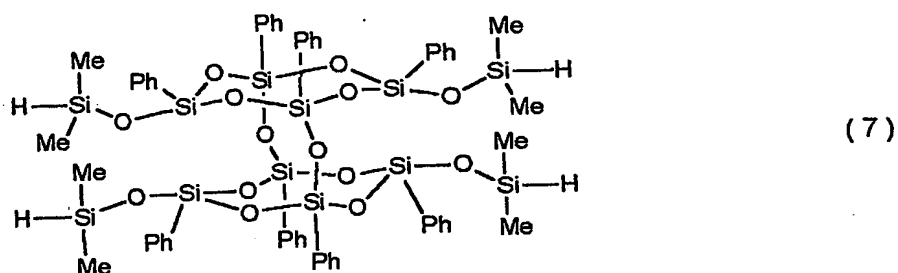
実施例 3

＜ヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体の合成＞

滴下漏斗、温度計、および還流冷却器を備えた内容積1000ミリリットルの反応容器に、実施例1で得られた化合物(3-1)(69g)、およびトルエン(540g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーによる攪拌下で、溶液温度を25～35℃に保ちながら、クロロジメチルシラン(91g)を約35分間で滴下した。滴下終了後、攪拌しながら加熱し、還流状態で3時間反応させた。反応終了後、反応容器から加熱器を取り外し、この容器を室温下に放置して、反応混合物を50℃以下に冷却した。次いで、イオン交換水(160g)を滴下漏斗からゆっくりと滴下した。滴下終了後10分間攪拌したのち静置して有機層と水層を分離した。そして、得られた有機層をイオン交換水で洗浄した。水洗を3回繰り返して、洗浄排水のpHを中性とした。このようにして得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮して白色固体71gを得た。この白色固体をノルマルヘプタン(350ml)で洗浄し、減圧乾燥して、白色粉末状固体50gを得た。

このようにして得られた白色粉末状固体について、KBr錠剤法により赤外吸

収スペクトルの分析を行って、 2142 cm^{-1} に Si-H の伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、 -3.28 ppm にジメチルシリル基のピークを確認した。同様にして $^1\text{H-NMR}$ 分析を行って、 Ph 基、 SiH 基、 Me 基に基づく積分比がそれぞれ $40:4:24$ であることを確認した。GPC によるポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量は 900 、重量平均分子量は 910 であった。以上のデータは、白色粉末状固体が式 (7) で示される化学構造を有する化合物であることを示唆している。



【0065】

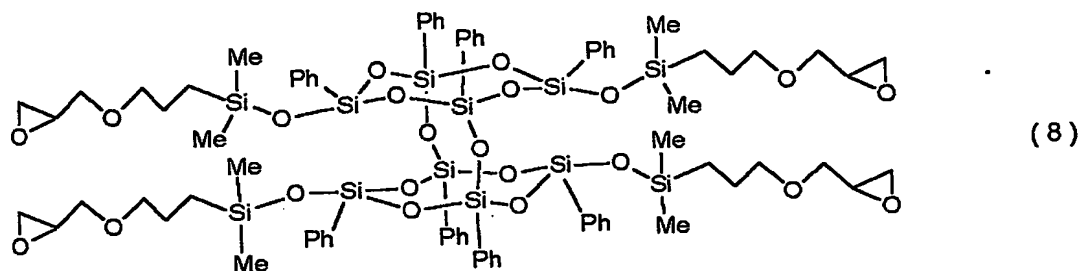
実施例 4

<グリシジル基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法>

温度計、滴下漏斗、および還流冷却器を備えた内容積 50 ミリリットル の反応容器に、実施例 3 で得られた化合物 (7) (2.0 g)、アリルグリシジルエーテル (1.4 g)、およびトルエン (3.4 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱して、溶液温度を 70°C にした。その後、マイクロシリンジでカールステッド触媒 ($2.0\text{ }\mu\text{l}$) を添加した。触媒添加による発熱を確認したのち、1 時間攪拌した。その後反応液をサンプリングし赤外線吸収スペクトル分析を行って、 Si-H 基に由来する 2138 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。次いで、反応液を減圧濃縮して粘性な液体 2.5 g を得た。

得られた粘性な液体について、重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、 -3.82 ppm の SiH 基に由来するピークの消失、グリシドキシプロピルジメチルシリル基に相当

する 11.42 ppm のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量は 1100、重量平均分子量は 1170 であった。以上のデータは、粘性な液体が式 (8) で示される化学構造を有する化合物であることを示唆している。



【0066】

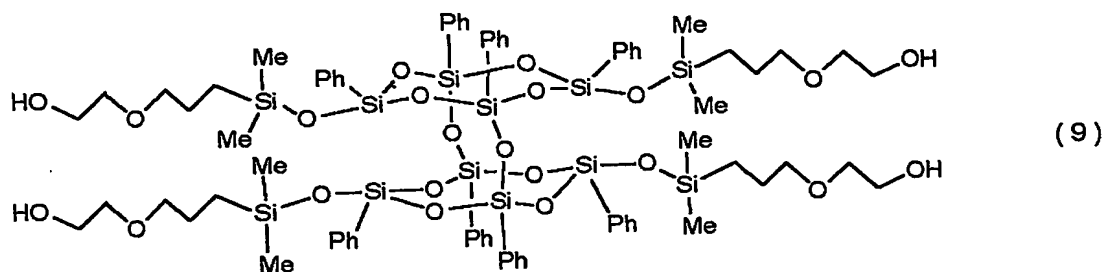
実施例 5

<ヒドロキシル基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法>

実施例 4 で用いたものと同じ反応容器に、前記の化合物 (7) (1.9 g)、エチレングリコールモノアリルエーテル (1.3 g)、およびトルエン (3.5 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度 25℃ で、マイクロシリンジを用いてカールステッド触媒 (8 μl) を添加した。触媒添加後、5 時間攪拌を続けた。そして、反応液をサンプリングし赤外線吸収スペクトル分析を行って、Si-H 基に由来する 2138 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。実施例 4 と同様に後処理を行って、粘調な液体 2.2 g を得た。

得られた粘調な液体について、液膜法により赤外吸収スペクトル分析した結果、 3450 cm^{-1} にヒドロキシル基の O-H 伸縮振動による吸収を確認した。重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、-3.82 ppm の Si-H 基に由来するピークの消失、(3-(2-ヒドロキシエチルオキシ)プロピル)ジメチルシリル基に相当する 11.42 ppm のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量は 1180、重量平均分子量は 1230 であった。以上のデータは、粘性な液体が式 (9) で示される化学構造を有する化合物であ

ることを示唆している。



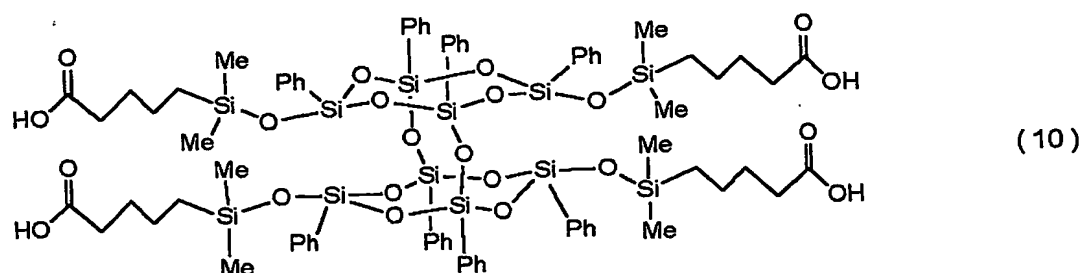
【0067】

実施例 6

<カルボキシル基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法>

実施例 4 で用いたものと同じ反応容器に、化合物 (7) (5.2 g)、4-ペンテン酸トリメチルシリルエステル (3.0 g)、およびトルエン (7.5 g) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら溶液温度が 80℃ になるように加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒 (4.0 μl) を添加した。触媒添加後 1 時間攪拌を続けた。反応液をサンプリングして赤外線吸収スペクトル分析を行い、Si-H 基に由来する 2138 cm⁻¹ のピークが消失していることを確認した。実施例 4 と同様に後処理を行って、粘調な液体 7.7 g を得た。得られた粘調な液体にメチルアルコール (6.1 g) を添加し、マグネチックスターラーを用いて溶液温度 27℃ で 4 時間攪拌した。ついで、この溶液に粉末状活性炭 (0.23 g) を添加して 1 時間攪拌した。活性炭を除去して得られた無色透明な溶液を 70℃ で減圧濃縮し、白色固体 6.2 g を得た。

得られた白色固体について、重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準物質に用いて ¹³C-NMR 分析を行った結果、180.44 ppm にカルボキシル基に由来するピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量は 1490、重量平均分子量は 1550 であった。以上のデータは、白色固体が式 (10) で示される化学構造を有する化合物であることを示唆している。



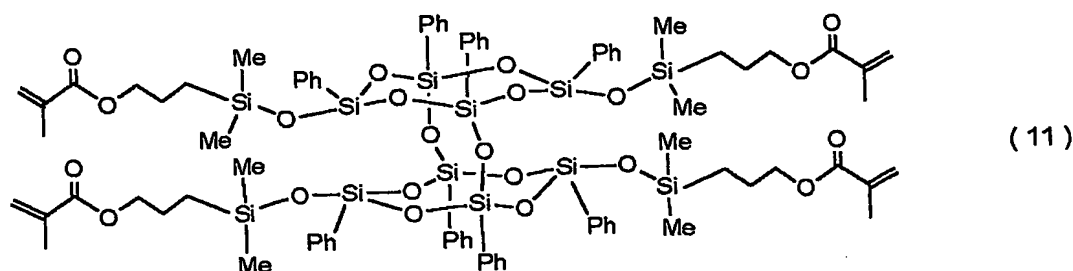
【0068】

実施例 7

＜メタクリルオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体の製造方法＞

実施例 4 で用いたものと同じ反応容器に、実施例 1 で製造した化合物 (3-1) (1.2 g)、THF (20 g)、およびトリエチルアミン (8.1 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌し、溶液温度を 5~10℃ に保ちながらメタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン (18 g) を約 11 分間で滴下した。滴下終了後 5 時間攪拌を続けた。次いでイオン交換水 (10 g) をゆっくりと滴下した。そして反応液を静置して有機層と水層を分離した。得られた有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して pH を中性とした。このようにして得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮して粘調な液体 15 g を得た。この粘調な液体をノルマルヘキサン-酢酸エチル混合溶剤 (容量比 5 : 1) を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体 1.5 g を得た。

得られた白色固体について、KBr 錠剤法により赤外線吸収スペクトル分析を行って、 1718 cm^{-1} に C=O 伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si -NMR 分析を行って、11.02 ppm に 3-メタクリロキシプロピルジメチルシリル基に由来するピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量は 1180、重量平均分子量は 1210 であった。以上のデータは、白色固体が式 (11) で示される化学構造を有する化合物であることを示唆している。



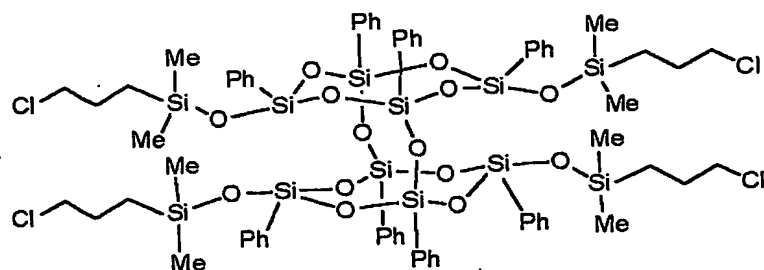
【0069】

実施例 8

＜3-クロロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造方法＞

実施例 4 で用いたものと同じ反応容器に、前記の化合物 (3-1) (5.8 g)、THF (50 g)、トリエチルアミン (5.0 g) を仕込み乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌し内液温度を 28～41℃ に保ちながら 3-クロロプロピルジメチルクロロシラン (10.3 g) を約 3 分間で滴下した。滴下終了後 4 時間攪拌を継続し反応を完結させた。次いでイオン交換水 (30 g) をゆっくりと滴下した。それから反応液を静置して有機層と水層を分離し、得られた有機層を 0.1 規定の塩酸水溶液で 1 回洗浄した。そして、イオン交換水で 3 回繰り返し水洗することにより pH を中性とした。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮して 8.0 g の粘調な液体を得た。この粘調な液体をメチルアルコール (120 g) から再結晶して、白色固体 4.2 g を得た。

得られた白色固体について、KBr 錠剤法により赤外線吸収スペクトル分析を行って、 787 cm^{-1} に C-Cl 基の伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^1\text{H-NMR}$ 分析を行って、3.0 ppm に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基に由来のトリプレットに分裂したピークを確認した。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析を行って、47.36 ppm に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基に由来のピークを確認した。 $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、10.84 ppm に 3-クロロプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量が 1130、重量平均分子量が 1140 であった。以上のデータは、白色固体が式 (12) で示される化学構造を有する化合物であることを示唆している。



(12)

【0070】

【発明の効果】

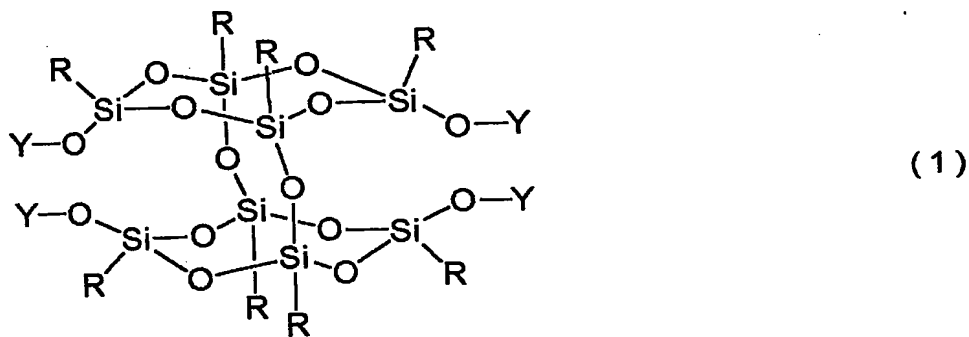
本発明により、式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体を短時間で高収率に製造する方法が提供される。本発明の官能基を有するシルセスキオキサン誘導体は、汎用重合体のための反応性改質剤として極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 市販の官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の基本骨格は数種類にすぎない。既存のシルセスキオキサン誘導体には、汎用重合体との相溶性が悪いことに起因する問題もある。本発明の課題は、新規な骨格を有するシルセスキオキサン誘導体、及びこれを短時間かつ低コストで製造するための方法を提供することである。

【解決手段】 式（１）で示されるシルセスキオキサン誘導体。式（１）において、 R は水素、炭素数１～４５のアルキル、アリール及びアリールアルキルから選択される基であり、 Y は式（２）で示される基及び水素から選択される基であるが、 Y の少なくとも一つは式（２）で示される基である。式（２）において、 R^1 及び R^2 は R と同様に定義される基であり、 Z は水素、ハロゲン、水酸基又は１価の有機基であり、官能基又は官能基を有する基が好ましい。



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日	1990年 8月23日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名	チッソ株式会社